

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-173570

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl.

C08L 27/18

(21)Application number : 2000-371307

(71)Applicant : DU PONT MITSUI FLUOROCHEM CO
LTD

(22)Date of filing : 06.12.2000

(72)Inventor : RI TEISHO
KONDO SHOSAKU
SATO HAJIME

(54) HEAT-MELTABLE FLUORORESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compatible resin composition composed of two kinds of heat-meltable fluororesins and expectable to have improved mechanical properties and melt-forming properties such as wire-coating extrusion.

SOLUTION: The heat-meltable fluororesin composition exhibiting single crystallization temperature and melting point by differential scanning calorimeter is composed of (A) 3-97 pts.wt. of a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer having a hexafluoropropylene content of 3-9 wt.%, a perfluoro(alkyl vinyl ether) content of 0-4 wt.% and a tetrafluoroethylene content of 89-97 wt.% and (B) 97-3 pts.wt. of a tetrafluoroethylene-perfluoro(alkyl vinyl ether) copolymer having a perfluoro(alkyl vinyl ether) content of 1-20 wt.% and a tetrafluoroethylene content of 80-99 wt.%.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1] In a hexafluoropropylene content, a perfluoro (alkyl vinyl ether) content three to 9% of the weight 0 to 4 % of the weight, The tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer (A) 3 - 97 weight sections, and a perfluoro (alkyl vinyl ether) content whose tetrafluoroethylene content is 89 to 97 % of the weight 1 to 20 % of the weight, A thermally fusible fluororesin composition which it becomes from the tetrafluoroethylene perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer (B) 97 whose tetrafluoroethylene content is 80 to 99 % of the weight - three weight sections and in which crystallization temperature and the melting point based on a differential scanning calorimeter are shown only by one.

[Claim 2] The thermally fusible fluororesin composition according to claim 1 whose perfluoro (alkyl vinyl ether) of a copolymer (A) and/or a copolymer (B) is perfluoro (methyl vinyl ether) and/or perfluoro (ethyl vinyl ether).

[Claim 3] The thermally fusible fluororesin composition according to claim 1 or 2 whose blending ratio of a copolymer (A) a difference of a tetrafluoroethylene content of a copolymer (A) and a tetrafluoroethylene content of a copolymer (B) is 0 to 6% of the weight of a range, and is more than same weight of a copolymer (B).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPII are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a thermally fusible fluororesin composition. In more detail, by mixing at least two kinds of thermally fusible tetrafluoroethylene copolymers, it is dissolving mutually and is related with the thermally fusible fluororesin composition in which the improvement of melt molding nature, such as improvement in mechanical properties and electric wire extrusion, is expected.

[0002]

[Description of the Prior Art]A tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer. (It is hereafter called FEP) The melting point and melt viscosity of a tetrafluoroethylene perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer (henceforth PFA), if it is influenced greatly and these contents increase within a copolymer with the amount of hexafluoropropylene (henceforth HFP) and the amount of perfluoro (alkyl vinyl ether) (henceforth PAVE) which are comonomer, the melting point, crystallization temperature, etc. have the character which becomes low. Therefore, it becomes a big factor which determines the mechanical characteristic and moldability of a copolymer.

[0003]For example, it has electric nature, and is cheaper than PFA, and the demand is extended for physical, chemical, mechanical, thermal, and a wire covering use [that FEP is peculiar to a fluoro-resin] like especially a plenum cable from melting temperature being low moreover and processing by extrusion molding or injection molding being easy. However, in this seed use, in order to raise productivity more, it is thin meat and the moldability in which a high-speed wire covering is possible is demanded, and by the present FEP, it cannot respond enough. For this reason, although it is possible to improve heat flow rate dynamic characteristics by making the molecular weight of FEP small, Since problems, such as being torn by the process covered by the metallic conductor, come to arise frequently while the mechanical strength of mold goods falls or a resin melting object is developed at the time of processing, it does not become fundamental measures.

[0004]Some examples which mixed other fluoro-resins for the physical-properties improvement of a thermally fusible fluoro-resin are known. The mixtures of FEP and PFA are JP,2-102247A, JP,2-102248A, and Journal of Polymer Science especially. : It is indicated by PolymerPhysics 1999 (vol 37) p679 etc. In the open patent of the two above-mentioned affairs, the mixture of PFA FEP and whose PAVE are perfluoro (propylvinyl ether) (henceforth PPVE) as an example is indicated, and it is indicated that these both do not make a eutectic crystal. In the paper of the above-mentioned publication, although the compatibility mixture FEP and whose PAVE are perfluoro (methyl vinyl ether) (henceforth PMVE) is indicated, A comonomer content is a resin composition near little polytetrafluoroethylene (PTFE), and FEP is deficient in charm as a melt molding material.

[0005]Also in PFA, as comonomer, by the way, PMVE and perfluoro (ethyl vinyl ether), When (it is hereafter called PEVE) is used, compared with PPVE, comonomer enters into a chain more at homogeneity, and reaction velocity with tetrafluoroethylene is large, and it is known that there is an advantage of being easy to control a polymerization reaction.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Then, this invention persons inquired so that they may achieve the purpose to the request of the above-mentioned improvement in FEP by combination of PFA which uses PMVE and PEVE as a base. As a result, by using the 3 yuan copolymer of the specific presentation to which copolymerization of a little PAVE(s) was carried out for FEP of a

specific presentation, or this, The constituent of compatibility was obtained, as compared with FEP, the flex time life and the melt tension are improved remarkably, and this constituent came to find out that it can be used as a high-velocity-forming nature improvement brand in a wire covering.

[0007]Therefore, the purpose of this invention is a compatibility constituent which consists of at least two sorts of thermally fusible fluoro-resins, has the outstanding characteristic which each raw material has, and there is in providing the thermally fusible fluororesin composition in which the high-speed electric wire moldability and the flex time life have been improved.

[0008]

[Means for Solving the Problem]According to this invention, a hexafluoropropylene content Namely, 3 to 9 % of the weight, A perfluoro (alkyl vinyl ether) content 0 to 4 % of the weight, The tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer (A) 3 - 97 weight sections, and a perfluoro (alkyl vinyl ether) content whose tetrafluoroethylene content is 89 to 97 % of the weight 1 to 20 % of the weight, It consists of the tetrafluoroethylene perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer (B) 97 whose tetrafluoroethylene content is 80 to 99 % of the weight - three weight sections, and crystallization temperature and the melting point based on a differential scanning calorimeter are related with a thermally fusible fluororesin composition shown only by one.

[0009]

[Embodiment of the Invention]The tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer (FEP) (A) used in this invention, Copolymerization of the PAVE may be carried out arbitrarily and, in a HFP content, a PAVE content is [the TFE content of the polymerization rate] a thing of 90 to 96% of the weight of the range 89 to 97% of the weight 0.1 to 3% of the weight zero to 4% of the weight three to 8% of the weight preferably three to 9% of the weight. Since the degree of crystallinity or crystallization temperature of a copolymer (A) will become low and the difference of crystallization temperature with a copolymer (B) will become large, if there are more HFP contents than a mentioned range and a TFE content becomes less than a mentioned range, An ingredient with high crystallization temperature crystallizes previously in a crystallization process, and it becomes easy to cause phase separation. As for the content, when it contains PAVE, it is more desirable than the PAVE content of a copolymer (B) to consider it as little range.

[0010]As the after-mentioned example and a comparative example are shown, a HFP content as a copolymer (A) For example, 6.5 % of the weight, In the constituent produced by mixing with the copolymer of 7.1 % of the weight of PEVE(s) the copolymer whose PEVE content is 1.8 % of the weight, and whose TFE content is 91.7 % of the weight as a copolymer (B), crystallization temperature and the melting point form one expression and a compatible system. In a HFP content, a PEVE content 11.5% of the weight as a copolymer (A) However, 1.2 % of the weight, In the constituent produced by mixing with the copolymer (B) of 7.1 % of the weight of PEVE(s) the copolymer whose TFE content is 87.3 % of the weight, two crystallization temperature or the melting point corresponding to each blend ingredient appears, and it becomes an immiscible system.

[0011]As PAVE in a copolymer (A), a with a carbon number of three or less thing has a preferred alkyl group, and the thing of a with a carbon number of two or less thing, i.e., PEVE, or PMVE is especially preferred from a point of compatibility with PFA.

[0012]As a tetrafluoroethylene perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer (PFA) (B) used as other mixed ingredients of the constituent of this invention, Corresponding to it, 85 to 98% of the weight of a thing is preferably used [a PAVE content] for a TFE content 80 to 99% of the weight two to 15% of the weight one to 20% of the weight. the PAVE itself --- since it stops making a eutectic crystal when both TFE content difference becomes more desirable than a copolymer (B) since it is expensive too much not much greatly in using a copolymer (A) with a high TFE content, it is preferred to make the content difference into 1 to 5% of the weight of the range especially 6 or less % of the weight.

[0013]Although the mixing ratio of a copolymer (A) and a copolymer (B) changes also with purposes of use, the ranges of it are 10 / 90 - 90/10 97-97/3 -/preferably in a weight ratio, especially --- a copolymer (A) --- receiving 55 - 90 weight section preferably 50 to 97 weight section --- a copolymer (B) --- the constituent which blended 45 - 10 weight section preferably 50 to 3 weight section. It is useful as what has been remarkably improved in the flex time life or the melt tension, without spoiling the characteristic of a copolymer (A).

[0014]To the constituent of this invention, arbitrary additive agents, for example, an ultraviolet ray absorbent, a spray for preventing static electricity, a content, an inorganic bulking agent, etc. are

mixable again in the range which does not spoil the purpose of this invention.

[0015]In order to mix a copolymer (A) and a copolymer (B), it can carry out with a conventional method. For example, although methods, such as mixing by aqueous dispersion, mixing by an organic solvent dispersing element, or melting mixing, are employable, for uniform mixing with a molecular level, the mixed method of the primary particles in aqueous dispersion is preferred.

[0016]

[Example]Hereafter, an example explains this invention still in detail. The physical-properties valuation method of the resin raw materials used by the example and the comparative example and the obtained constituent is as follows.

(1) The kind of thermally fusible fluoro-resin used by the resin-raw-materials example and the comparative example, and its comonomer presentation and physical properties are shown in Table 1. Among front, the 3 yuan copolymer of TFE, HFP, and PEVE means the copolymer of 2 2 yuan copolymer [of TFE and HFP], and FEP-3, and, as for FEP-2, the carbon number of the fluoro alkyl group of TFE and PEVE means PFA-C2, respectively.

[0017]

[Table 1]

フッ素樹脂	モノマー組成 (重量%)	MFR(g/10分)
FEP-2(A)	HFP:1.2%	24
FEP-3(B)	HFP:11.5%, PEVE:1.2%	22
FEP-3(C)	HFP:5.5%, PEVE:1.8%	22
PFA-C2(D)	PEVE:13.8%	10
PFA-C2(E)	PEVE:7.1%	19
PFA-C2(F)	PEVE:5.7%	23

MFR: 372 **, 5000g load [0018](2) The physical-properties valuation method (a) compatibility evaluation thermally fusible fluororesin composition formed the eutectic crystal, and the differential scanning calorimeter (DSC) was used as a method of judging whether it being compatibility in a crystalline region. That is, the molten mixture sample of FEP-2, or FEP-3 and PFA-C2 was created with the predetermined mixture ratio using the Oriental energy machine factory R-60 direct-vent-type melt kneading machine. After heating this sample at a temperature higher about 50 ** than the melting point of a high-melting point ingredient (it is 5 minutes at 360 **), and dissolving a crystal thoroughly, crystallization temperature was measured making it cool at a fixed speed (a part for 70 **/). Temperature up (a part for 10 **/) was again carried out after crystallization, and the melting point was measured in the process. If one crystallization peak appears in a crystallization process, and when one melting peak appeared between the melting points of both ingredients also in the temperature rise process of the crystallized mixture, it was judged that a mixture was compatibility and formed the eutectic crystal. Although two melting peaks may appear by the sample in which PFA was dissolved once and which was made to back-recrystallize, since the small peak by the side of a not less than 310 ** elevated temperature was what is depended on the chain near PTFE, it made the big peak by the side of low temperature the melting point of PFA.

[0019](b) The sample (0.2 mm in thickness and 15 mm in width) was created with compression molding from the flex time life thermally fusible fluororesin composition, and it measured by the MIT method (1 kg of load).

[0020](c) Melt spinning of the melt tension thermally fusible fluororesin composition was carried out with the resin temperature of 370 ** using the Oriental energy machine factory KYAPI log rough 1B (diameter [of 1 mm] of die, and die ratio-of-length-to-diameter=20) with a high-speed taking over device, and the tension of melting resin in case thread snaps was measured per g by the load cell. Measurement was performed having taken over at a fixed speed and gathering speed so that the taking over speed for 10-m/may be left in 10 minutes and it may become maximum velocity (a part for 200-m/).

[0021]Examples 1-3 and comparative examples 1-6] The result of having investigated the difference of the compatibility by the difference in a comonomer presentation is shown in Table 2 using 60/40

[FEP-2 or FEP-3, and] (weight ratio) of the molten mixtures of PFA. When one melting peak appeared between the melting points of both ingredients also in the temperature rise process of the mixture which one crystallization peak appeared and this molten mixture crystallized in the crystallization process, that mixture is compatibility and it was judged that the eutectic crystal was formed.

[0022]

[Table 2]

	比較例								実施例	
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	
FEP-2(A)	60	60	60							
FEP-3(B)				60	60	60				
FEP-3(C)							60	60	60	60
PFA-C2(D)	40			40						
PFA-C2(E)		40			40				40	
PFA-C2(F)			40			40				40
結晶化温度	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O
融点	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O
相容性										

x — two crystallization temperature or melting point O: — one crystallization temperature and the melting point [0023]FEP-3 (C) whose a HFP content is 6.5 % of the weight and whose a PEVE content is 1.8 % of the weight formed all the PFA-C2 and compatible systems so that clearly from Table 2. However, from FEP-3 (C), the two melting points and crystallization temperature appeared with the blend with all the PFA-C2, and FEP-2 (A) with many amounts of comonomers and FEP-3 (B) became an immiscible system.

[0024][Examples 4-7 and comparative examples 7-8] In order to investigate the mixture ratio dependency of the FEP-3(C)/PFA-C2 (E) mixture in which compatibility is shown, by the same method as Example 2, the mixture ratio was changed and melting mixing was carried out. The flex time life was measured using the sample obtained from the obtained constituent by carrying out compression molding. The result is shown in Table 3. By mixing PFA-C2 (E) to FEP-3 (C), the flex time life is improved remarkably.

[0025]The melt tension value when melt spinning of each above-mentioned sample was furthermore carried out with the resin temperature of 370 ** was measured in the KYAPI log rough, and it wrote together to Table 3. Since the improvement of the high-speed-extrusion characteristic of FEP was the purpose, melt tension measurement was also measured only into the mixture beyond FEP60%. By mixing PFA-C2 (E) to FEP-3 (C), the melt tension also became high.

[0026]The DSC measurement result and DSC chart of a constituent which were obtained are shown in Table 3 and drawing 1 (a) and (b). As for an FEP-3(C)/PFA-C2 (E) mixture, one crystallization temperature and a melting peak appear in all the mixture ratio, and it turns out that it is compatibility in the total mixture ratio so that clearly from drawing 1. Since the one melting point proportional to especially a presentation appears, though it is compatibility, it is judged that the eutectic crystal is formed.

[0027]

[Table 3]

	比較例	実 施 例					比較例
		7	4	5	6	7	8
FEP-3(C)	100	80	60	40	20	0	
PFA-C2(E)	0	20	40	60	80	100	
結晶化温度 (°C)	253.5	254.7	261.6	261.6	264	262.8	
融点 (°C)	278.9	281.2	284.8	288.3	289.7	294.7	
加工時間 (分)	6100	14000	22000	-	-	-	
加工時間 (g)	0.58	0.58	0.61	-	-	-	

[0028][Examples 8-11 and comparative examples 7 and 9] The flex time life and melt tension of the constituent which were acquired like Example 3 by changing the mixture ratio of FEP-3(C)/PFA-C2 (F), and carrying out melting mixing were measured similarly. A result is shown in Table 4. The DSC measurement result and DSC chart of a constituent which were obtained are shown in Table 4 and drawing 2 (a) and (b).

[0029]By mixing PFA-C2 (F) to FEP-3 (C), the melt tension measured with a flex time life and the resin temperature of 370 ** is high.

[0030]It turns out that the peak of one crystallization and fusion appears in all the mixture ratio, and an FEP-3(C)/PFA-C2 (F) mixture is also compatibility in the total mixture ratio so that clearly from drawing 2. Since the one melting point proportional to especially a presentation appears, though it is compatibility, it is judged that the eutectic crystal is formed. However, although one crystallization temperature appeared in crystallization temperature, the crystallization temperature of the mixture was higher than the crystallization temperature of both blend ingredients. Probably this is considered for working as a nucleating additive mutually in the case of crystallization of both blend ingredients. Such an example is reported by the mixture of the polyethylene which form a eutectic crystal (Journal of Applied Polymer Science 1992 (vol 44)p719).

[0031]

[Table 4]

	比較例	実 施 例					比較例
		7	8	9	10	11	9
FEP-3(C)	100	80	60	40	20	0	
PFA-C2(F)	0	20	40	60	80	100	
結晶化温度 (°C)	253.5	257	259.3	259.3	261.6	263.1	
融点 (°C)	278.5	278.9	279.5	282.1	287.2	289.9	
加工時間 (分)	6100	26000	45000	-	-	-	
加工時間 (g)	0.58	0.66	0.71	-	-	-	

[0032]

[Effect of the Invention]The thermally fusible fluororesin composition of this invention can attain the improvement in a mechanical strength expressed with a flex time life as compared with conventional FEP. Since the constituent whose melt tension furthermore improved is obtained, high-speed electric wire extrusion molding becomes possible. Since the constituent co-crystallized in a crystallization process can be obtained, the eutectic composition thing obtained has the melting point between the melting point of the copolymer (A) which is a low melting point component, and the melting point of PFA which is a high-melting point ingredient, and is a means effective also in the heat-deflection-temperature improvement of FEP.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.





DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]In an FEP-3(G)/PFA-C2 (E) mixture, (a) is a DSC chart which shows a crystallization peak, and (b) is a DSC chart which shows a melting peak.

[Drawing 2]In an FEP-3(G)/PFA-C2 (F) mixture, (a) is a DSC chart which shows a crystallization peak, and (b) is a DSC chart which shows a melting peak.

[Translation done.]

HEAT-MELTABLE FLUORORESIN COMPOSITION**Publication number:** JP2002173570 (A)**Publication date:** 2002-06-21**Inventor(s):** RI TEISHO; KONDO SHOSAKU; SATO HAJIME**Applicant(s):** MITSUI DU PONT FLUORCHEMICAL**Classification:****- international:** C08L27/18; C08L27/00; (IPC1-7): C08L27/18**- European:** C08L27/18**Application number:** JP20000371307 20001206**Priority number(s):** JP20000371307 20001206**Also published as:** US2002111433 (A1) US6521708 (B2) WO02102893 (A2) WO02102893 (A3) EP1360233 (A2)**Abstract of JP 2002173570 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compatible resin composition composed of two kinds of heat-meltable fluororesins and expectable to have improved mechanical properties and melt-forming properties such as wire-coating extrusion. **SOLUTION:** The heat-meltable fluororesin composition exhibiting single crystallization temperature and melting point by differential scanning calorimeter is composed of (A) 3-97 pts.wt. of a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer having a hexafluoropropylene content of 3-9 wt.%, a perfluoro(alkyl vinyl ether) content of 0-4 wt.% and a tetrafluoroethylene content of 89-97 wt.% and (B) 97-3 pts.wt. of a tetrafluoroethylene-perfluoro(alkyl vinyl ether) copolymer having a perfluoro(alkyl vinyl ether) content of 1-20 wt.% and a tetrafluoroethylene content of 80-99 wt.%.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-173570

(P2002-173570A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 L 27/18

識別記号

F I

C 0 8 L 27/18

キーワード (参考)

4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-371307(P2000-371307)

(22) 出願日 平成12年12月6日 (2000.12.6)

(71) 出願人 000174851

三井・デュボンフロロケミカル株式会社
東京都千代田区猿楽町1丁目5番18号

(72) 発明者 李 庭昌

静岡県清水市向田町5-34

(72) 発明者 近藤 彰作

静岡県清水市幸町11-43

(72) 発明者 佐藤 元

静岡県清水市南町5-33

(74) 代理人 100070493

弁理士 山口 和 (外1名)

Fターム (参考) 4J002 BD15W BD15X GQ01

(54) 【発明の名称】 熱溶融性フッ素樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 機械的物性の向上や電線押出などの溶融成形性の改善が期待できる、2種の熱溶融性フッ素樹脂からなる相溶性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ヘキサフルオロプロピレン含量が3~9重量%、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)含量が0~4重量%、テトラフルオロエチレン含量が89~97重量%のテトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体(A) 3~97重量部及びパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)含量が1~20重量%、テトラフルオロエチレン含量が80~99重量%のテトラフルオロエチレン・パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体(B) 97~3重量部とからなり、示差走査型熱量計に基づく結晶化温度及び融点が一つのみで示される熱溶融性フッ素樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヘキサフルオロプロピレン含量が3～9重量%、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）含量が0～4重量%、テトラフルオロエチレン含量が89～97重量%のテトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（A）3～97重量部及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）含量が1～20重量%、テトラフルオロエチレン含量が80～99重量%のテトラフルオロエチレン・パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（B）97～3重量部とからなり、示差走査型熱量計に基づく結晶化温度及び融点の一つのみで示される熱溶融性フッ素樹脂組成物。

【請求項2】 共重合体（A）及び／又は共重合体（B）のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）が、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）及び／又はパーフルオロ（エチルビニルエーテル）である請求項1記載の熱溶融性フッ素樹脂組成物。

【請求項3】 共重合体（A）のテトラフルオロエチレン含量と共重合体（B）のテトラフルオロエチレン含量との差が0～6重量%の範囲であって、共重合体（A）の配合割合が共重合体（B）の等重量以上である請求項1又は2記載の熱溶融性フッ素樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱溶融性フッ素樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、少なくとも2種類の熱溶融性テトラフルオロエチレン共重合体を混合することによって互いに相溶しており、機械的物性の向上や電線押出などの溶融成形性の改善が期待される熱溶融性フッ素樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（以下、FEPという）やテトラフルオロエチレン・パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（以下、PFAという）の融点や溶融粘度は、モノマーであるヘキサフルオロプロピレン（以下、HFPPという）量やパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（以下、PAVEという）量によって大きく影響され、共重合体内でこれらの含量が増えると融点や結晶化温度などが低くなる性質を持っている。したがって共重合体の機械特性や成形性を決定する大きなファクターとなる。

【0003】例えばFEPは、フッ素樹脂特有の物理的、化学的、機械的、熱的、電気的性質を有し、かつPFAよりも安価でしかも溶融温度が低く、押出成形や射出成形による加工が容易であることから、とくにブレナムケーブルのような電線被覆用途でその需要が伸びている。しかしながらこの種用途においては、より生産性を上げるために薄肉でかつ高速電線被覆が可能な成形性が要求されており、現行のFEPでは充分対応することが

できない。このためFEPの分子量を小さくすることによって熱流動特性を高めることは可能であるが、成形品の機械的強度が低下したり、加工時に樹脂溶融体が伸ばされながら金属導体に被覆される過程で破れるなどの問題が頻繁に生じるようになるので、根本的な対応策にはならない。

【0004】熱溶融性フッ素樹脂の物性改善のために他のフッ素樹脂を混合した例はいくつか知られており、中でもFEPとPFAの混合物が、特開平2-102247号公報、特開平2-102248号公報、Journal of Polymer Science: Polymer Physics 1999 (vol 37) p679などに開示されている。上記2件の公開特許においては、具体例としてFEPとPAVEがパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（以下、PPVEという）であるPFAの混合物が開示されており、この両者が共晶を作らないことが記載されている。また上記刊行物の論文においては、FEPとPAVEがパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（以下、PMVEという）である相溶性混合物が開示されているが、FEPはモノマー含量が少ないポリテトラフルオロエチレン（PTFE）に近い樹脂組成物であり、溶融成形材料としては魅力に乏しいものである。

【0005】ところでPFAの中でも、モノマーとしてPMVEやパーフルオロ（エチルビニルエーテル）（以下、PEVEという）を用いた場合、PPVEに比べてモノマーがより均一に分子鎖中に入り、またテトラフルオロエチレンとの反応速度が大きく、重合反応を制御し易い等の利点があることが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者等は、FEPにおける上記改善の要請に対し、PMVEやPEVEをベースとするPFAの配合によって目的を果たすべく検討を行った。その結果、特定組成のFEP又はこれに少量のPAVEを共重合させた特定組成の3元共重合体を使用することにより、相溶性の組成物が得られ、かかる組成物がFEPに比較してフレックスライフやメルトテンションが著しく改善されており、電線被覆における高速成形性改良銘柄として使用できることを見出すに至った。

【0007】したがって本発明の目的は、少なくとも2種の熱溶融性フッ素樹脂からなる相溶性組成物であって、それぞれの原料が有する優れた特性を有すると共に、高速電線成形性やフレックスライフが改善された熱溶融性フッ素樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明によれば、ヘキサフルオロプロピレン含量が3～9重量%、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）含量が0～4重量%、テトラフルオロエチレン含量が89～97重量%のテトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン

共重合体 (A) 3~97重量部及びパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 含量が1~20重量%、テトラフルオロエチレン含量が80~99重量%のテトラフルオロエチレン・パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体 (B) 97~3重量部とからなり、示差走査型熱量計に基づく結晶化温度及び融点が一つのみで示される熱溶融性フッ素樹脂組成物) に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において使用されるテトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) (A) は、任意にPAVEが共重合されていてもよく、その重合割合は、HF P含量が3~9重量%、好ましくは3~8重量%、PAVE含量が0~4重量%、好ましくは0.1~3重量%、TFE含量が89~97重量%、好ましくは90~96重量%の範囲のものである。HF P含量が上記範囲より多く、またTFE含量が上記範囲より少なくなると、共重合体 (A) の結晶化度あるいは結晶化温度が低くなり、共重合体 (B) との結晶化温度の差が大きくなるため、結晶化過程で結晶化温度が高い成分が先に結晶化し、相分離を起こしやすくなる。またPAVEを含有する場合には、その含量は共重合体 (B) のPAVE含量より少ない範囲とするのが望ましい。

【0010】例えば後記実施例及び比較例において示すように、共重合体 (A) としてHF P含量が6.5重量%、PEVE含量が1.8重量%、TFE含量が91.7重量%の共重合体を、共重合体 (B) としてPEVE 7.1重量%の共重合体と混合して得られた組成物では、結晶化温度及び融点が一つのみ現れ、相溶系を形成する。しかし共重合体 (A) としてHF P含量が11.5重量%、PEVE含量が1.2重量%、TFE含量が87.3重量%の共重合体を、PEVE 7.1重量%の共重合体 (B) と混合して得られた組成物では、各ブレンド成分に対応する二つの結晶化温度あるいは融点が現れ、非相溶系になる。

【0011】共重合体 (A) におけるPAVEとしては、アルキル基が炭素数3以下のものが好ましく、とくにPFAとの相溶性の点から炭素数2以下のもの、すなわちPEVEまたはPMVEのものが好ましい。

【0012】本発明の組成物の他の混合成分として使用されるテトラフルオロエチレン・パーフルオロ (アルキ

ルビニルエーテル) 共重合体 (PFA) (B) としては、PAVE含量が1~20重量%、好ましくは2~15重量%、それに対応してTFE含量が80~99重量%、好ましくは85~98重量%のものが使用される。PAVE自体高価なものであるため、共重合体 (B) よりTFE含量が高い共重合体 (A) を用いるのが好ましく、また両者のTFE含量差があまり大きくなりすぎると共晶を作らなくなるので、その含量差を6重量%以下、とくに1~5重量%の範囲とするのが好ましい。

【0013】共重合体 (A) と共重合体 (B) の混合割合は、使用目的によっても異なるが、重量比で3/97~97/3、好ましくは10/90~90/10の範囲である。とくに共重合体 (A) 50~97重量部、好ましくは55~90重量部に対し、共重合体 (B) 50~3重量部、好ましくは45~10重量部を配合した組成物は、共重合体 (A) の特性を損なうことなくフレックスライフやメルトテンションを著しく改善されたものとして有用である。

【0014】本発明の組成物にはまた、本発明の目的を損なわない範囲において、任意の添加剤、例えば紫外線吸収剤、帯電防止剤、含量、無機充填剤などを混合することができる。

【0015】共重合体 (A) 及び共重合体 (B) を混合するには、常法によって行うことができる。例えば、水性ディスページョンでの混合、有機溶剤分散体での混合あるいは熔融混合などの方法を採用することができるが、分子レベルでの均一な混合のためには、水性ディスページョンでの一次粒子同士の混合法が好ましい。

【0016】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。尚、実施例及び比較例で用いた樹脂原料及び得られた組成物の物性評価方法は以下の通りである。

(1) 樹脂原料

実施例及び比較例で用いた熱溶融性フッ素樹脂の種類及びそのモノマー組成と物性を表1に示す。表中、FEP-2は、TFEとHF Pの2元共重合体、FEP-3は、TFE、HF P及びPEVEの3元共重合体、PFA-C2は、TFEとPEVEのフルオロアルキル基の炭素数が2の共重合体をそれぞれ意味するものである。

【0017】

【表1】

10

20

30

40

フッ素樹脂	モノマー組成 (重量%)	MFR(g/10分)
FEP-2(A)	HFP:12%	24
FEP-3(B)	HFP:11.5%, PEVE:1.2%	22
FEP-3(C)	HFP:6.5%, PEVE:1.8%	23
PFA-C2(D)	PEVE:13.3%	10
PFA-C2(E)	PEVE:7.1%	19
PFA-C2(F)	PEVE:5.7%	23

MFR: 372℃、5000g 荷重

【0018】(2) 物性評価方法

(a) 相溶性評価

熱溶融性フッ素樹脂組成物が共晶を形成し、結晶領域で相溶であるか否かを判断する方法として、示差走査型熱量計(DSC)を用いた。すなわち東洋精機製作所製R-60密閉式溶融混練機を用いて、所定の混合比でFEP-2又はFEP-3とPFA-C2の溶融混合物試料を作成した。この試料を高融点成分の融点より約50℃高い温度で加熱(360℃で5分)して完全に結晶を融解させた後、一定の速度(70℃/分)で冷却させながら結晶化温度を測定した。また再度結晶化後に昇温(10℃/分)し、その過程で融点を測定した。結晶化過程で一つの結晶化ピークが現れると、かつ結晶化させた混合物の昇温過程でも両成分の融点の間に一つの融解ピークが現れると、混合物は相溶であり共晶を形成したと判断した。尚、PFAを一度融解させた後再結晶化させた試料では二つの融解ピークが現れる場合があるが、310℃以上の高温側の小さいピークはPTFEに近い分子鎖によるものであるため、低温側の大きなピークをPFAの融点にした。

【0019】(b) フレックスライフ

* 熱溶融性フッ素樹脂組成物から圧縮成形により試料(厚さ0.2mm、幅15mm)を作成し、MIT法(荷重1kg)で測定した。

【0020】(c) メルトテンション

熱溶融性フッ素樹脂組成物を、高速引き取り装置が付いている東洋精機製作所製キャピログラフ1B(ダイ径1mm、ダイL/D=20)を用いて樹脂温度370℃で溶融紡糸し、糸が切れるときの溶融樹脂の張力をロードセルでg単位で測定した。なお測定は、10分間に10m/分の引き取り速度から出発して最大速度(200m/分)になるように一定の速度で引き取り速度を上げながら行った。

【0021】[実施例1~3、比較例1~6] FEP-2又はFEP-3とPFAの60/40(重量比)の溶融混合物を用い、モノマー組成の違いによる相溶性の相違を調べた結果を表2に示す。この溶融混合物が、結晶化過程で一つの結晶化ピークが現れ、かつ結晶化させた混合物の昇温過程でも両成分の融点の間で一つの融解ピークが現れると、その混合物は相溶であり、共晶を形成したと判断した。

【0022】

【表2】

	比較例						実施例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
FEP-2(A)	60	60	60						
FEP-3(B)				60	60	60			
FEP-3(C)							60	60	60
PFA-C2(D)	40			40			40		
PFA-C2(E)		40			40			40	
PFA-C2(F)			40			40			40
結晶化温度	×	×	×	×	×	×	○	○	○
融点	×	×	×	×	×	×	○	○	○
相溶性	非相溶	非相溶	非相溶	非相溶	非相溶	非相溶	相溶	相溶	相溶

×: 二つの結晶化温度あるいは融点

○: 一つの結晶化温度及び融点

【0023】表2から明らかなように、HFP含量が

6.5重量%、PEVE含量が1.8重量%のFEP-3(C)は、全てのPFA-C2と相溶系を形成した。しかしFEP-3(C)よりモノマー量が多いFEP

-2 (A) 及び FEP-3 (B) は全ての PFA-C2 とのブレンドで二つの融点及び結晶化温度が現れ、非相溶系になった。

【0024】[実施例4～7、比較例7～8] 相溶性を示す FEP-3 (C) / PFA-C2 (E) 混合物の混合比依存性を調べるため、実施例2と同じ方法で、混合比を変えて熔融混合した。得られた組成物から圧縮成形して得た試料を用いてフレックスライフを測定した。その結果を表3に示す。PFA-C2 (E) を FEP-3 (C) に混合することにより、フレックスライフが著しく改善されている。

【0025】さらに上記各試料を樹脂温度370℃で熔融紡糸したときのメルトテンション値をキャピログラフで測定し、表3に併記した。メルトテンション測定もF*

	比較例	実施例					比較例
	7	4	5	6	7	8	
FEP-3(C)	100	80	60	40	20	0	
PFA-C2(E)	0	20	40	60	80	100	
結晶化温度 (°C)	253.5	254.7	261.6	261.6	264	262.8	
融点 (°C)	278.9	281.2	284.8	288.3	289.7	294.7	
フレックスライフ(サイクル)	6100	14000	22000	-	-	-	
メルトテンション (g)	0.56	0.59	0.61	-	-	-	

【0028】[実施例8～11、比較例7、9] 実施例3と同様にして、FEP-3 (C) / PFA-C2 (F) の混合比を変えて熔融混合し、得られた組成物のフレックスライフとメルトテンションを同様にして測定した。結果を表4に示す。また得られた組成物のDSC

測定結果及びDSCチャートを、表4及び図2 (a)、(b)に示す。

【0029】PFA-C2 (F) を FEP-3 (C) に混合することにより、フレックスライフ及び樹脂温度370℃で測定したメルトテンションが高くなっている。

【0030】また図2から明らかなように、FEP-3 (C) / PFA-C2 (F) 混合物も全ての混合比で一※

	比較例	実施例					比較例
	7	8	9	10	11	9	
FEP-3(C)	100	80	60	40	20	0	
PFA-C2(F)	0	20	40	60	80	100	
結晶化温度 (°C)	253.5	257	259.8	259.3	261.6	258.1	
融点 (°C)	278.5	278.9	279.5	282.1	287.2	288.9	
フレックスライフ(サイクル)	6100	35000	45000	-	-	-	
メルトテンション (g)	0.56	0.66	0.71	-	-	-	

【0032】

【発明の効果】本発明の熱溶融性フッ素樹脂組成物は、

* EPの高速押出特性の改善が目的であったため、FEP 60%以上の混合物のみに測定した。PFA-C2 (E) を FEP-3 (C) に混合することにより、メルトテンションも高くなった。

【0026】得られた組成物のDSC測定結果及びDSCチャートを表3及び図1 (a)、(b)に示す。図1から明らかなように、FEP-3 (C) / PFA-C2 (E) 混合物は全ての混合比で一つの結晶化温度及び融解ピークが現れ、全混合比で相溶であることが分かる。とくに組成に比例した一つの融点が現れることから、相溶でありながら共晶を形成していると判断される。

【0027】

【表3】

※つの結晶化及び融解のピークが現れ、全混合比で相溶であることが分かる。とくに組成に比例した一つの融点が現れることから、相溶でありながら共晶を形成しているものと判断される。しかし結晶化温度では一つの結晶化温度が現れたが、混合物の結晶化温度が両ブレンド成分の結晶化温度より高くなっていた。これは恐らく両ブレンド成分が結晶化の際、お互いに核剤として働くためと考えられる。このような例は、共晶を形成するポリエチレン同士の混合物でも報告されている (Journal of Applied Polymer Science 1992 (vol 44) p719)。

【0031】

【表4】

従来のFEPに比してフレックスライフで表される機械的強度の向上が達成できる。さらにメルトテンションが

向上した組成物が得られるため、高速の電線押出成形が可能となる。また結晶化過程で共結晶化する組成物を得ることができるので、得られる共晶組成物は、低融点成分である共重合体(A)の融点と高融点成分であるPFAの融点の間に融点を持ち、FEPの熱変形温度改善にも有効な手段である。

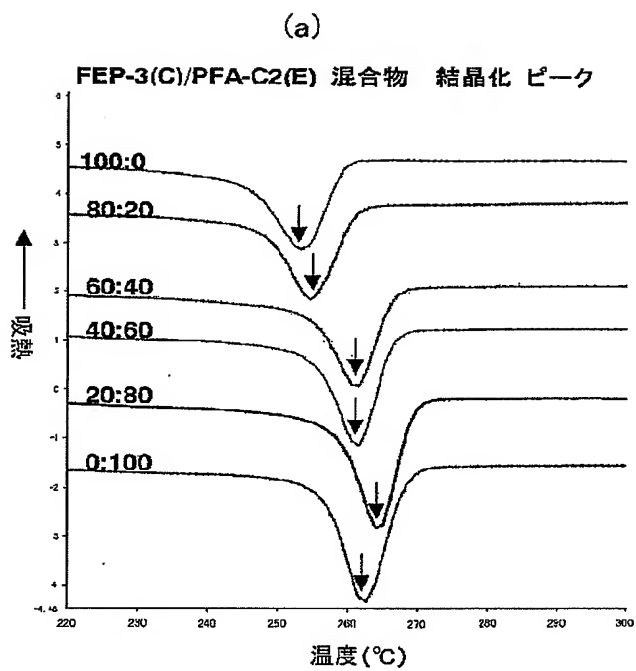
【図面の簡単な説明】

【図1】 FEP-3(C)/PFA-C2(E)混合

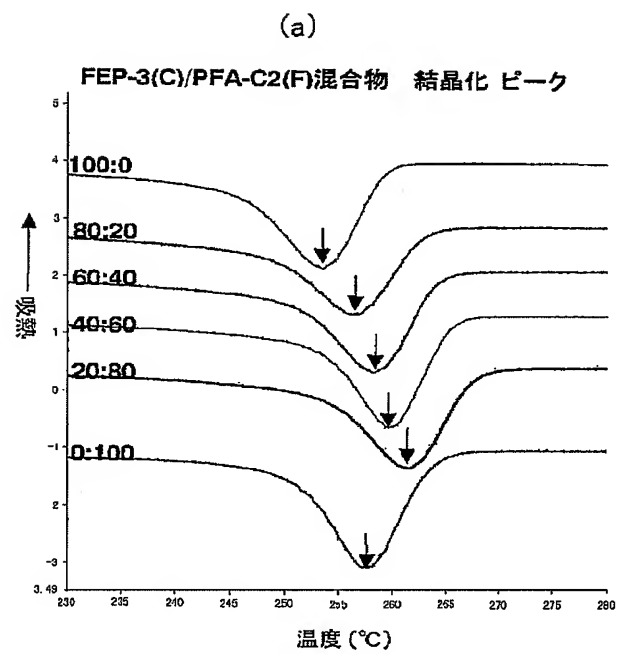
物において、(a)は結晶化ピークを示すDSCチャートであり、(b)は融解ピークを示すDSCチャートである。

【図2】 FEP-3(C)/PFA-C2(F)混合物において、(a)は結晶化ピークを示すDSCチャートであり、(b)は融解ピークを示すDSCチャートである。

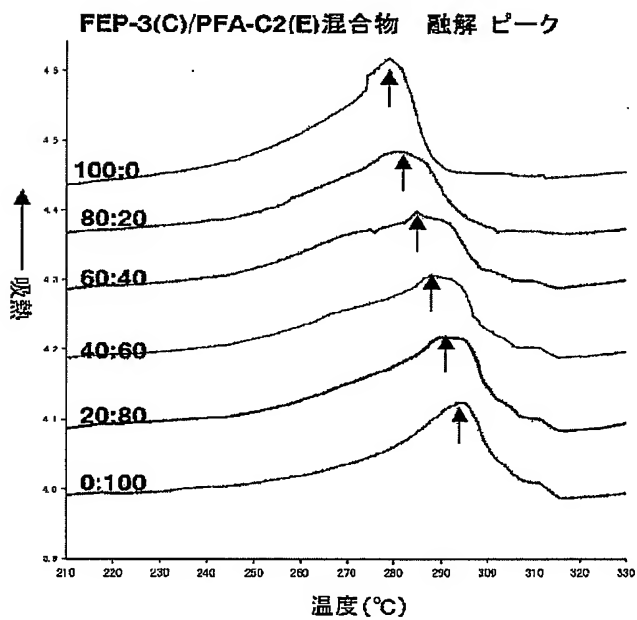
【図1】



【図2】



(b)



(b)

